

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09104863 A**

(43) Date of publication of application: **22.04.97**

(51) Int. Cl

C09K 11/08
H05B 33/04

(21) Application number: **07263787**

(22) Date of filing: **12.10.95**

(71) Applicant: **NEC KANSAI LTD**

(72) Inventor: **NISHIO NAOKI**
UEMOTO AKIO
KAWASHIMA YASUTAKA

(54) **COVERED FLUORESCENT BODY, COVERING TREATMENT OF FLUORESCENT BODY AND ELECTRIC FIELD LIGHT EMITTING LAMP USING THE SAME**

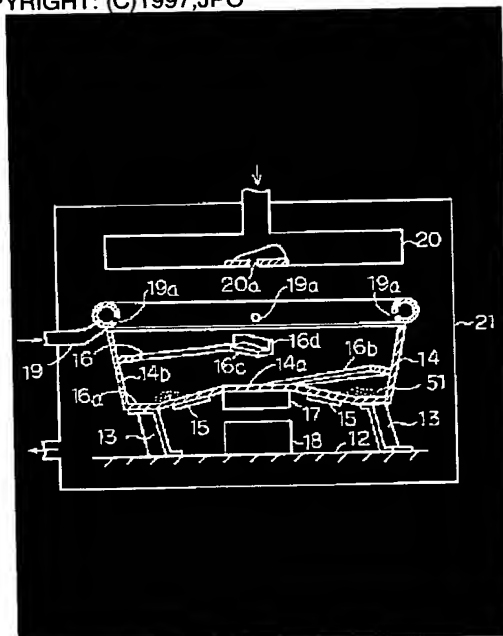
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a covered fluorescent body having a high brightness and a long life, and to provide a method for covering treatment thereof, capable of forming a good quality membrane for moisture protection at a high temperature without deteriorating the characteristics of fluorescent particles by the high temperature treatment.

SOLUTION: This method for a covering treatment of a fluorescent body is to form a first membrane by moving rotating fluorescent particles 51 supplied on a first electrode 14a, supplying a first and a second raw material gases between a first electrode 14a and a second electrode 20 arranged by opposing thereto respectively from a first pipe 19 and a second pipe 20, forming a plasma state by applying a high-frequency electric voltage between the electrodes 14a, 20, and depositing a compound formed from the first and second gases on the surface of the fluorescent particles 51, and then to form a second membrane thereon by heating the fluorescent particles formed with the first membrane at a high temperature under moving and rotating, supplying a third and a fourth raw material gases

respectively from the first pipe 19 and the second pipe 20, also applying a high-frequency electric voltage between the electrodes to form the plasma state, and depositing a compound formed from the third and the fourth raw material gases on the first membrane.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-104863

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/08

H 0 5 B 33/04

識別記号

庁内整理番号

9280-4H

F I

C 0 9 K 11/08

H 0 5 B 33/04

技術表示箇所

G

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平7-263787

(22)出願日

平成7年(1995)10月12日

(71)出願人 000156950

関西日本電気株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号

(72)発明者 西尾 直樹

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号 関西日

本電気株式会社内

(72)発明者 上本 明生

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号 関西日

本電気株式会社内

(72)発明者 川島 康貴

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号 関西日

本電気株式会社内

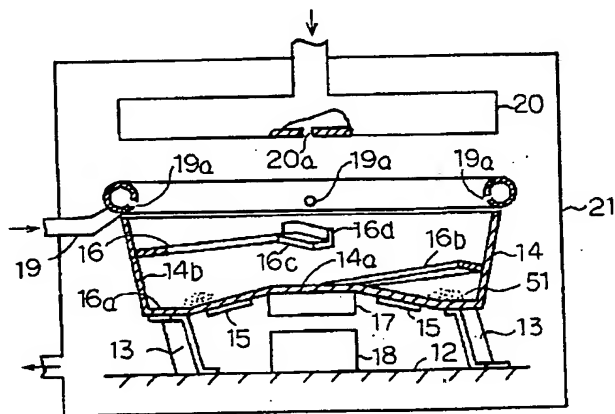
(54)【発明の名称】 被覆蛍光体および蛍光体の被覆処理方法および被覆蛍光体を用いた電界発光灯

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 高温処理で蛍光体粒子の特性が劣化することなく、高温で良質な防湿皮膜を形成できるようにした高輝度、長寿命の被覆蛍光体と被覆処理方法を提供する。

【解決手段】 第1の電極14a上に供給した蛍光体粒子51を転動させ、この電極14aに対抗配置された第2の電極20との間に、第1のパイプ19、第2のパイプ20により第1、第2の原料ガスを供給すると共に各電極14a、20間に高周波電圧を印加してプラズマ状態とし、第1、第2の原料ガスから生成される化合物を蛍光体粒子51の表面に析出させて第1の皮膜を形成し、ついで前記第1の皮膜を形成した蛍光体粒子を高温に加熱して転動させ、第1のパイプ19、第2のパイプ20により第3、第4の原料ガスを供給すると共に電極間に高周波電圧を印加してプラズマ状態とし、第3、第4の原料ガスから生成される化合物を第1の皮膜の上に析出させて第2の皮膜を積層形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体粒子の表面に高温による劣化を防止するための第1の皮膜が形成され、その上に水分を遮蔽するための第2の皮膜が積層形成された被覆蛍光体。

【請求項2】 第1の皮膜が金属酸化物であり、第2の皮膜が窒化物であることを特徴とする請求項1に記載の被覆蛍光体。

【請求項3】 蛍光体粒子の表面に高温による劣化を防止するための第1の皮膜が形成され、その上に水分を遮蔽するための第2の皮膜が積層形成された被覆蛍光体をフッ素樹脂バインダに分散した発光層と、高誘電体粉末をフッ素樹脂バインダに分散した反射絶縁層とを、透明電極と背面電極との間に配設した電界発光灯。

【請求項4】 容器内に供給した蛍光体粒子を比較的低温で転動させるとともに、第1、第2の原料ガスを供給して容器内をプラズマ状態とし、第1、第2の原料ガスから生成される化合物を転動する蛍光体粒子表面に被覆して第1の皮膜を形成する工程と、前記第1の皮膜を形成した蛍光体粒子を容器内に供給し、前記第1の皮膜を形成する際の温度より高い温度に加熱して転動させるとともに第3、第4の原料ガスを供給して容器内をプラズマ状態とし、第3、第4の原料ガスから生成される化合物を転動する蛍光体粒子の第1の皮膜の上に被覆して第2の皮膜を形成する工程とを具備する蛍光体の被覆処理方法。

【請求項5】 第1の原料ガスがエトキシ基を有する化合物であり、第2の原料ガスが酸素ガスであり、第3の原料ガスがシラン基を有する化合物であり、第4の原料ガスが窒素を含むガスであることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体の被覆処理方法。

【請求項6】 第2の皮膜を形成する際の蛍光体粒子の加熱温度を300～700℃に設定したことを特徴とする請求項4に記載の蛍光体の被覆処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、耐湿性を向上した高輝度の被覆蛍光体、およびこの被覆蛍光体を発光層に使用した高輝度、長寿命の面光源などに応用される電界発光灯、および蛍光体の防湿性を高め長時間にわたり高輝度を維持できる蛍光体を実現するための被覆処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の電界発光灯は、アルミニウムなどの金属箔からなる背面電極上に、チタン酸バリウムなどの高誘電体粉末をシアノエチルプルランなどの有機バインダに分散させた反射絶縁層、硫化亜鉛を母体とし銅、銀、ハロゲンなどで付活した蛍光体粒子をシアノエチルプルランなどの有機バインダに分散させた発光層、ITOなどの光透過性導電層を形成した透明導電シートを順次積層し、この積層体の背面電極および透明導電シート

からリードを導出したもので、この分散型ELは上記積層体のみでも動作するが、蛍光体が吸湿すると劣化して発光輝度が低下し短時間で実用にならなくなるため、上記積層体を良好な防湿性を有するニトフロン等からなる外皮フィルムにて挟持し、さらに防湿性を高めるため、外皮フィルムと積層体の間にナイロンなどの吸湿性を有するシートを挿入している。

【0003】 このような構造の分散型ELは、防湿のため外皮フィルムおよび吸湿シートで積層体を挟持する必要があるが、全体の厚み寸法が大きくなり、それぞれ材料として高耐湿性を有するものを選択しているが、より効果を高めようとするとき更に厚くする必要があり、薄型化の障害となっていた。一方、高耐湿性の材料としてフロンを含むものが容易に入手でき一般的に使用されているが環境汚染防止の観点から脱フロン材料を使用することが望ましい。しかしながら、脱フロン材料で直ちに置換可能な材料がなく、耐湿性の劣る材料に置換するとその厚みをより厚くする必要があり薄型化の要請に逆行し、光透過面の厚みが厚くなると輝度が低下するという問題もあった。このような問題を一挙に解決するため、蛍光体に防湿性を有する皮膜を形成し蛍光体自体を防湿処理することが知られている。例えば米国特許第4585673号明細書には蛍光体の表面に熱CVD法により酸化アルミニウムなどの防湿皮膜を形成することが開示されている。これを図5から説明する。

【0004】 図において、1は軸を上下に向けて配置された反応筒体で、上端が開口した円筒部1aの下端に漏斗状部1bを接続した構造をしており、各部の接続部分にはフィルタ2が挿入されている。3は漏斗状部1bの下端に接続され、反応筒体1に第1の原料ガスを供給する第1のパイプで、図示しないが加熱手段が付設され第1の原料ガスを所定の温度に加熱して反応筒体1に供給する。4は円筒部1aの上端からその内部に挿入され、反応筒体1に第2の原料ガスを供給する第2のパイプで、その下端は径大に形成され図示しないが周縁に多数の吐出孔を開口して、円筒部1a内に一様にガスを吐出できるようにしている。5は反応筒体1の外周に配置され、反応筒体1内に供給した蛍光体6、第1、第2のガスを加熱する加熱手段を示す。この加熱手段5は時間的に少なくとも2段階の温度設定可能に制御される。この装置を用いた蛍光体粒子への皮膜形成方法を以下に説明する。まず、反応筒体1を加熱手段5にて比較的低温、例えば60℃乃至150℃の温度に加熱しつつ、反応筒体1内に蛍光体粒子6を供給する。

【0005】 次いで、第1のパイプ3より第1のガスが、蛍光体粒子6が円筒部1a内のフィルタ2上で上昇、落下を繰り返して浮動するように圧力調整されて供給される。さらに、第2のパイプ4より第2のガスを供給すると、第1、第2のガスの混合ガス内で、蛍光体粒子6が浮動し、その全面が混合ガスと接触した状態で蛍光

体粒子6の温度が加熱手段5により設定された所定の温度に上昇する。この状態から、加熱手段5の温度を第1、第2のガスの原料成分が分解し反応する450℃以上の比較的高温、例えば550℃、650℃などに設定し、浮動状態の蛍光体粒子6の全面に均一な防湿皮膜を形成する。この後、第1、第2のガスの供給と加熱手段5による加熱をそれぞれ停止し反応筒体1より表面に防湿皮膜を形成した蛍光体粒子を得る。蛍光体粒子の表面に防湿皮膜を形成する他の方法として、例えば特開昭63-278990号公報あるいは特開平1-129090号公報に開示された技術が知られている。

【0006】これを図6から説明する。図において、7は軸を上下に向けて配置された反応筒体で、上端が開口した円筒部7aの下端に漏斗状部7bを接続した構造をしており、各部の接続部分には図示しないがフィルタが挿入されている。8は漏斗状部7bの下端に接続され、反応筒体7に原料ガスを供給するガス供給パイプ、9は反応筒体7内に配置された高周波コイルで、図示しない高周波電源に接続されている。10は反応筒体7を覆い減圧環境とする気密容器でパイプ10aは真空ポンプ

(図示せず)に接続されている。11は反応筒体7内に供給された蛍光体粒子を示す。図示省略するが反応筒体7内の蛍光体粒子11を約200℃に加熱する赤外線ランプも配置されている。

【0007】以下に、この装置を用いた蛍光体粒子への防湿膜形成方法を説明する。先ず、気密容器10を開いて反応容器7内に蛍光体粒子11を供給し、続いて気密容器10を閉じてパイプ10aにより排気しその内部を1.3乃至2670Pa好ましくは6.7乃至667Paに減圧する。そして、ガス供給パイプ8よりキャリアガスとともに原料ガス(窒素ガスとシランガスの混合ガス)を供給して蛍光体粒子11を浮動させその表面全面に原料ガスを接触させる。さらに高周波コイル9に高周波電流を通電して、コイル9内を含窒素ガスプラズマ状態とし、この内部を浮動する蛍光体粒子11の温度を所定温度に設定しその表面に反応生成物である窒化珪素の防湿皮膜を形成する。この状態で所定時間(1~500分)保ち、蛍光体粒子11の表面に防湿皮膜を形成した後、高周波電流の供給を停止し、パイプ8からのガス供給を停止し、気密容器10を開いて、処理済の蛍光体粒子を取り出す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、図5で説明した方法で蛍光体粒子の表面に酸化アルミニウムなどの酸化物を被覆する場合、被膜を生成するためには、蛍光体粒子を例えば450℃以上の高温にする必要があった。このため、例えば硫化亜鉛を母体とし、銅で付活した分散型E1用蛍光体に図5で説明した方法で皮膜を形成する場合、高温のために母体からイオンが脱離したり、付活剤である銅がマイグレーションしたり、脱離し

たりして蛍光体の組成が変化し、蛍光体が損傷して輝度が大幅に低下するという問題があった。

【0009】また、図6で説明した方法で蛍光体粒子の表面に窒化珪素を被覆する場合も、酸化物皮膜よりも緻密な皮膜を形成するためには、例えば400℃以上の高温処理が必要であり、この高温によって同様に蛍光体が損傷して輝度が大幅に低下するという問題があった。

【0010】また、一般的に蛍光体粒子の表面には多数の微細な凹凸が存在するので、窒化珪素など窒化膜では十分に凹凸を被覆してピンホールなどを解消することが困難であるという問題もあった。

【0011】また、図5で説明した方法では、蛍光体粒子6の全面に皮膜を形成するために、蛍光体粒子6を第1のガスにより浮動させているが、このガス圧によって反応筒体1内での第2のガスの適正濃度が影響される。すなわち反応筒体1に供給する蛍光体粒子6の量だけでなく、反応生成物の付着によって増大する蛍光体粒子6の重量によって蛍光体粒子を浮動させるためのガス圧を変化させなければならず、第1、第2のガスの供給量の調整が煩雑であるという問題があった。一方、反応筒体1内の蛍光体粒子6は加熱手段5からの輻射熱によって加熱されるが、ガスの反応を良好にするためには、例えば400℃乃至650℃に加熱する必要がある。しかしながら、原料ガスが未分解の状態では蛍光体粒子6が400℃を超える温度に曝されると、蛍光体自体の発光特性が劣化し、防湿性は良好でも発光輝度や発光色の面から品質が劣るという問題もあった。

【0012】図6で説明した方法では、原料ガスの分解、反応が高周波コイル9の内部でのみ効率よく行われ、高周波コイル9から外れたところでは反応生成物が十分な厚さで被覆されていない状態で蛍光体粒子の素地が直接的に高温に曝され蛍光体自体の発光特性が劣化する虞があった。また、反応は高周波コイル9の近傍に限定されるため、処理に時間がかかり、コイル9内を通る蛍光体粒子が偏ると、個々の蛍光体粒子11と高周波コイル9との距離を一定に保つことができず、処理時間を十分長くしても防湿皮膜の厚さにばらつきを生じるという問題もあった。また、高周波コイル9の径を大きくすれば、処理の偏りを改善できるが、大容量の高周波電源が必要で、処理コストが増大するという問題もあった。

【0013】このように、従来の技術では蛍光体粒子の表面に防湿皮膜を形成することはできても、製造過程で、蛍光体粒子そのものが熱的に劣化して、輝度が低下しその結果寿命も短くなるという問題があるため製造過程での制御が煩雑であった。このほかに、図5、図6の従来技術では、いずれも蛍光体粒子を下から吹き上げるガス流と蛍光体粒子の自重により反応容器内で上昇、下降を繰り返させて浮動させるようにしているため、一括して大量の蛍光体粒子を処理しようすると堆積した蛍光体の重量以上のガス圧を加えなければならず、ガス圧

の印加が急激であると蛍光体粒子が発散する虞があり、これを防止するには、処理量に比して大容量の反応容器が必要になり、それに付属する装置も大型化するという問題があった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決し蛍光体の損傷が防止され、かつ耐湿性に優れた高輝度、長寿命の被覆蛍光体を安定かつ量産性よく得ることおよび高輝度、長寿命の電界発光灯を得ることを目的として提案されたもので、以下の特徴を有する。

(1) 蛍光体粒子の表面に高温による劣化を防止するための第1の皮膜が形成され、その上に水分を遮蔽するための第2の皮膜が形成された被覆蛍光体。

(2) 第1の皮膜が金属酸化物であり、第2の皮膜が空化物である(1)項に記載の被覆蛍光体。

(3) 透明電極と、背面電極との間に、(1)項に記載の被覆蛍光体をフッ素系樹脂バインダに分散した発光層と、高誘電体粉末をフッ素系樹脂バインダに分散した反射絶縁層とを積層配設した電界発光灯。

(4) 容器内に供給した蛍光体粒子を比較的低温で転動させるとともに、第1、第2の原料ガスを供給して容器内をプラズマ状態とし、第1、第2の原料ガスから生成される化合物を転動する蛍光体粒子表面に被覆して第1の皮膜を形成する工程と、前記第1の皮膜を形成した蛍光体粒子を前記第1の皮膜を形成する際の温度より高い温度に加熱して転動させるとともに第3、第4の原料ガスを供給して容器内をプラズマ状態とし、第3、第4の原料ガスから生成される化合物を転動する蛍光体粒子の第1の皮膜の上に被覆して第2の皮膜を形成する工程とを具備する蛍光体の被覆処理方法。

(5) 第1の原料ガスがエトキシ基を有する化合物であり、第2の原料ガスが酸素ガスであり、第3の原料ガスがシラン基を有する化合物であり、第4の原料ガスが窒素を含むガスである(4)項に記載の蛍光体の被覆処理方法。

(6) 第2の皮膜を形成する際の蛍光体粒子の加熱温度を300～700℃に設定した(4)項に記載の蛍光体の被覆処理方法。

【0015】

【作用】本発明の被覆蛍光体は、蛍光体粒子の表面を平滑化し、かつ後工程での熱劣化を防止するための第1の皮膜が形成された後、水分を遮蔽するための第2の皮膜が形成されているので、発光特性を劣化させることなく第2の皮膜をより高温で緻密に形成することができ、表面の平滑化との相乗効果により、耐湿性に優れた高輝度の被覆蛍光体を得られる。また、この被覆蛍光体をフッ素系樹脂バインダに分散して発光層とすることにより、高輝度、長寿命の電界発光灯が得られる。また、本発明の被覆処理方法により、被覆処理される蛍光体粒子は下部電極に安定支持されて移動し、またこの蛍光体粒

子はプラズマ雰囲気を作り出す一対の電極に対してその位置も安定するため、蛍光体粒子表面に均質な多層皮膜を安定かつ量産性よく形成することができる。特に第1の皮膜は低温で容易に形成できるので形成時の熱劣化が防止できる。また、第2の皮膜は第1の皮膜による熱劣化防止効果により高温で緻密に形成でき、水分遮蔽性の高い皮膜が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。図1は本発明の被覆処理された蛍光体粒子50の断面図であり、この蛍光体粒子50は、例えば硫化亜鉛(ZnS)を母体とし銅(Cu)、銀(Ag)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、ハロゲン(Cl, I, Brなど)などで付活した未処理の蛍光体粒子51の上に第1の皮膜52および第2の皮膜53が積層して形成されていることを特徴とする。第1皮膜52は後工程で高温処理する際、蛍光体の構成材料、例えばS, Cuなどが解離、拡散するなどして組成が変化し、輝度、寿命などの特性が劣化するのを防止するための耐熱性保護膜である。また、第1の皮膜52は蛍光体粒子51の表面に存在する多数の凹凸を平坦化して第2の皮膜53がピンホールなく緻密にかつ薄く形成できるようにする蛍光体表面の改質材でもある。

【0017】さらに、第1の皮膜は、第1の皮膜を形成する際の処理温度で蛍光体粒子51の構成材料、例えばS, Cuなどが解離、拡散するなどして組成が変化し、輝度、寿命などの特性が劣化するのを防止するために、300℃未満望ましくは200℃以下の比較的低い処理温度で形成され、かつ、この形成条件に適した材料が選択される。

【0018】第1の皮膜として望ましい材料は、化学的に安定であり、付着力が大きく、比誘電率が大きく、被覆率が大きく、かつ、比較的低い処理温度で皮膜形成することである。このような材料として、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコニウムなどの金属酸化物が好適する。

【0019】次に、第2の皮膜は蛍光体粒子を樹脂バインダに分散して電界発光灯の発光層などに応用した際、発光層に含まれる水分、あるいは外部から侵入する水分によって蛍光体が化学変化し、輝度、寿命などの特性が劣化することを防止するための防湿膜である。

【0020】第2の皮膜は防湿膜としての機能を十分に有するため、緻密であり、それ自身が安定であって特に水分に対する遮蔽性が大きいことが望まれる。代表的な材料として窒化珪素(Si₃N₄など)の窒化膜が好適する。

【0021】なお、本発明は硫化亜鉛の他に硫化カドミ

ウム系、アルカリ土類金属の硫化物系（例えばCaS, SrS, BaS, MgSなど）など耐湿性が要求される種々の蛍光体粒子に適用できる。また、用途もELに限らず電子管、照明装置など種々可能である。

【0022】次に、本発明の蛍光体の被覆処理に用いる装置について図を用いて説明する。図2において、12はベース、13はベース12上の円周上の等間隔位置から同一方向に傾斜して延びる少なくとも3本の板バネで、その内2本が図示されている。14はベース12上の上方に配置され板バネ13に支持されたボウル（容器）で、中央部が周縁部より突出し平面形状が円形の底部14aに上方に向かって径大の筒状周壁14bを接続した構造をしており、少なくとも底部14aは導電部材よりなる。この底部14aは外部電源（図示せず）に接続され下部電極（第1の電極）として機能する。15はボウル14の底部14a外面に固定されボウル14を加熱する加熱手段、16はボウル14の内部に配置された搬送路で、その始端16aはボウル底部14aの周縁に接続され、中間部16bがボウル周壁154bの内周面に螺旋状に固定され、終端16cが底部14aの中央部上方に位置する。この搬送路16の中間部16aと終端16cの接続部には一端がボウル周壁14bと接続された側壁16dが設けられている。17はボウル14の底部14aの外面に固定された磁気吸着片、18は磁気吸着片17に対向してベース12に固定された電磁石で、磁気吸着片17と電磁石18とでボウル14を振動させる加振手段を構成する。この加振手段によりボウル14は上下に振動するが、板バネ13が円周方向に傾斜してボウル14を支持しているため、上下方向の振動と円周方向の振動の合成振動に変換され、加振手段による振動を鋸歯状または正弦半波状の振動とすることにより、ボウル14内の部材は斜め上方の力を受け前進力が付与され、ボウル底部14aにあった蛍光体粒子51は搬送路16を経由して再度底部14aに戻りボウル14内を循環する。19はボウル14の上に環状に配置された第1の原料ガスを供給するガス吐出口19aを多数開口した第1のパイプ、20はボウル14上方に配置されボウル底部14aと対向した上部電極（第2の電極）で、また下面に第2の原料ガスを供給するガス吐出口20aを多数開口している。21はベース12に支持したボウル14、第1のパイプ19、上部電極であり第2のパイプである20を囲み、その内部を減圧環境に保つ外囲器を示す。この装置は、外囲器21の外側に、下部電極（底部）14aと上部電極20に高周波電圧を供給する電源、加熱手段15を制御する制御手段、第1、第2のパイプ19、20にそれぞれ原料ガスを供給する供給源、加振手段を制御する制御手段、外囲器21内を減圧状態にする真空ポンプなどが付設されているが図示省略している。

【0023】以下にこの装置を用いた蛍光体の被覆処理

方法を説明する。まず、1層目の酸化膜を形成する。図2の装置の外囲器21を開いて蛍光体粒子51を供給し、外囲器21を閉じ、真空ポンプを作動させ外囲器内を減圧にする。次に第2のパイプ20より酸素ガスを供給流量100から1000SCCMに保って供給する。そして上下電極14a、20間に例えば周波数13.56MHz、400W程度の高周波源より高周波電圧を印加して酸素ガスプラズマを発生させる。ここで加振手段を作動させボウル14内の蛍光体粒子51を搬送路16を経由して循環させる。続いて、第1のパイプ19より第1の原料ガス、例えばテトラエトキシシランガスを供給流量1から20SCCMに保って供給し、第1、第2の原料ガスが供給された状態で外囲器21内の圧力を100Pa以下に保つ。酸素ガスプラズマ状態の雰囲気中に供給されたテトラエトキシシランガスは蛍光体粒子51の表面に吸着され、プラズマ励起された酸素原子と反応して酸化珪素を生じ、その表面に酸化珪素からなる第1の被膜を形成する。蛍光体粒子51はボウル14内で転動しその表面を酸素ガスプラズマ雰囲気中に曝しながら移動するため、酸化珪素の皮膜は蛍光体粒子51の全表面に形成される。皮膜の厚さは蛍光体粒子51の表面が全体に被覆される範囲でうすい方が良く、処理時間によって厚さが制御される。その他高周波電圧の電力、外囲器21内の圧力などによっても制御できる。

【0024】酸化珪素からなる第1の皮膜が形成された蛍光体粒子をボウル14に供給し第2の皮膜を形成する。被覆処理方法は1層目の成膜と同様な方法で、例えば第4の原料ガスとして第2のパイプからアンモニアガスを10から100SCCM、第3の原料ガスとして第1のパイプからジクロロシランガスを1から20SCCMを供給して行う。この際窒化膜形成に必要な処理温度300～700℃、望ましくは400～500℃を加熱手段15により供給する。かかる条件でプラズマCVDにより第2の皮膜として窒化珪素膜が形成された蛍光体粒子50を得る。皮膜の厚さはこの蛍光体を使用される用途、例えば分散型ELの耐湿構造、発光輝度などを考慮して適宜設定される。

【0025】次に、皮膜処理に行っていない蛍光体と、第1の皮膜のみ形成した蛍光体（酸化膜6時間処理）と、本発明の第1、第2の皮膜を形成した蛍光体（酸化膜2時間、窒化膜5時間処理）との3種の蛍光体を使用して外皮フィルムをもたないELパネル（電界発光灯）を作成し、特性の比較を行った結果について説明する。なお、ELパネルは、図3に示すように透明電極61と背面電極64の間に、チタン酸バリウムをフッ素系樹脂バインダに分散した反射絶縁層63と、前記蛍光体粒子50をフッ素系樹脂バインダに分散した発光層62とを積層配設した構造を有している。フッ素系樹脂バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テ

トラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン系共重合体などが好適する。また、前記フッ化ビニリデン系共重合体の共重成分としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの1種以上が使用できる。

【0026】恒温恒湿槽を用い、各ELパネルに400Hz、100Vの正弦波交流電圧を印加し、50℃、90%RHの雰囲気内で点灯し、時間経過による輝度の低下を測定し、図4に示す結果を得た。図から明らかなように未処理蛍光体（比較例1）は点灯後すぐに不点灯となり、また酸化膜のみ形成した場合（比較例2）では約100時間で輝度が半減するにもかかわらず、本発明の第1、第2の皮膜を形成した蛍光体粒子を使用したELパネルでは、輝度半減が約400時間となり、酸化膜のみ形成した場合の約4倍の効果が認められた。

【0027】上記の実施の形態では、金属酸化物からなる第1の皮膜を形成するに際し、第1の原料ガスをテトラエトキシシランガスで説明したが、エトキシ基を有する化合物としてこの他にテトラエトキシチタンを用いて酸化チタンからなる第1の皮膜を形成することができるし、トリエトキシアリウムを用いて酸化アリウムからなる第1の皮膜を形成することもできる。また、他の金属元素とエトキシ基を含む化合物のガスを使用して、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコニウムなどを形成することもできる。また、第1の原料ガスをテトラエトキシシランと、トリエトキシアリウムとの混合ガスとし、第2の原料ガスを酸素ガスと窒素を含むガスの混合ガスとしてSiAlONのような複合酸化物を形成することもできる。

【0028】次に、 Si_3N_4 等の窒化膜からなる第2の皮膜を形成するに際し、第3の原料ガスをジクロロシランガスとし、第4の原料ガスをアンモニアガスとして説明したが、第3の原料ガスとしてモノシランなどシラン基を有する化合物でもよいし、第4の原料ガスとしてアンモニアの他に窒素ガスなど要は窒素を含むガスが使用できる。

【0029】上記の実施の形態の説明では、上下一対の電極14a、20を用い、この電極に高周波電圧を印加してプラズマガスを発生させるようにしたが、導電コイルに高周波電流を通電してプラズマガスを発生させるようにしてもよい。また、蛍光体粒子の加熱手段15は反応を促進するために付設したもので、処理開始時のみ作動させてもよく、プラズマ雰囲気での発熱によって、蛍光体粒子を所定の温度範囲に設定できるならば省くこともできる。また、蛍光体粒子はその全面に皮膜を効率良く形成するため転動させるが、これも円周方向だけでなく、直線方向に転動させてもよい。さらには、蛍光体粒子を供給する第1の電極を兼ねるボウルの回転軸を水平面に対して傾斜させ、このボウルを連続

的に回転させるようにしてもよい。また、対設した一对の電極間に、石英などからなり蛍光体粒子を収容する容器を挿入し、この容器内に原料ガスを供給して軸回りに回転あるいは揺動させるようにしてもよい。この場合、容器は供給した蛍光体粒子が処理中に保持できる構造ならば箱状でも円筒や多角筒などの筒状でもよく、その回転軸は水平面に対して平行でも非平行でもよい。このように蛍光体粒子を収容する容器は種々の形状が可能であるが、容器内を相対的に移動する蛍光体粒子の転動を助長するためにその移動経路に突起や凹部を形成してもよい。蛍光体粒子を収容する容器を筒状容器とした場合は、容器内壁に螺旋状の突起または溝を設け、管軸を水平面よりやや傾斜させて軸回りに回転させることにより、容器内に供給した蛍光体粒子を転動させながら一端から他端に移動させることができ、連続処理が可能となる。また、電極と蛍光粒子を収容する容器とを別設した場合には、対抗させた一对の電極の姿勢も上下方向に対抗配置するだけでなく任意の姿勢に設定できる。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明の被覆蛍光体は2重被覆処理されており、蛍光体粒子の表面を平滑化し、かつ後工程での熱劣化を防止するための第1の皮膜を形成した後、水分を遮蔽するための第2の皮膜を緻密に形成しているため、高輝度、高耐湿性の特徴がある。また、本発明の被覆蛍光体をフッ素系樹脂バインダに分散して発光層とすることにより、吸湿フィルムや外皮フィルムを使用する必要がなくなり、薄型で高輝度、長寿命の電界発光灯が得られる。また、本発明の被覆処理方法によれば、蛍光体粒子が被覆処理中に容器によって安定に支持されて転動するため蛍光体粒子をガス圧によって浮動させる必要がなく、均質な皮膜を安定に形成できる。また、一括処理量を任意にできて量産性も高い、また原料ガス量も反応に必要な最小量に設定でき、未反応物質、中間生成物の発生を押さえることができる。また、プラズマCVD法にて皮膜形成を行うので、特にエトキシ基を有する化合物を使用することにより低温で第1の皮膜を形成でき、形成時の熱劣化も生じない。また、第2の皮膜は第1の皮膜による熱劣化防止効果により高温で形成できるので、より緻密な皮膜が形成でき防湿性の高い被覆蛍光体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による2重被覆された蛍光体の断面図

【図2】 本発明による蛍光体被覆処理方法を説明するための処理装置の要部断面図

【図3】 本発明により被覆処理された蛍光体を用いた電界発光灯の要部拡大断面図

【図4】 本発明による2重被覆された蛍光体を用いた電界発光灯と従来品との時間に対する輝度変化の比較図

【図5】 熱CVD法を利用した従来の蛍光体被覆処理装置の側断面図

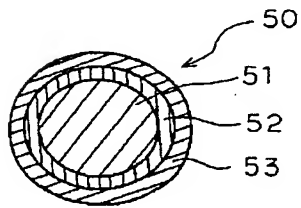
【図6】 プラズマCVD法を利用した従来の蛍光体被覆処理装置の側断面図

【符号の説明】

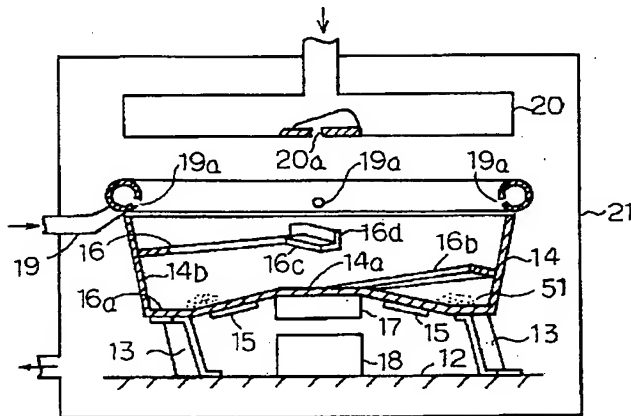
- 14 容器（ボウル）
- 14a 第1の電極（下部電極、容器底部）
- 15 加熱手段
- 16 搬送路
- 17 磁気吸着片（加振手段）
- 18 電磁石（加振手段）
- 19 第1のパイプ
- 20 上部電極であり第2のパイプ

- 21 外囲器（気密容器）
- 50 被覆蛍光体
- 51 蛍光体粒子
- 52 第1の皮膜
- 53 第2の皮膜
- 60 電界発光灯
- 61 透明電極
- 62 発光層
- 63 反射絶縁層
- 64 背面電極

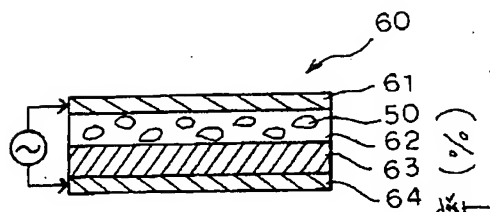
【図1】



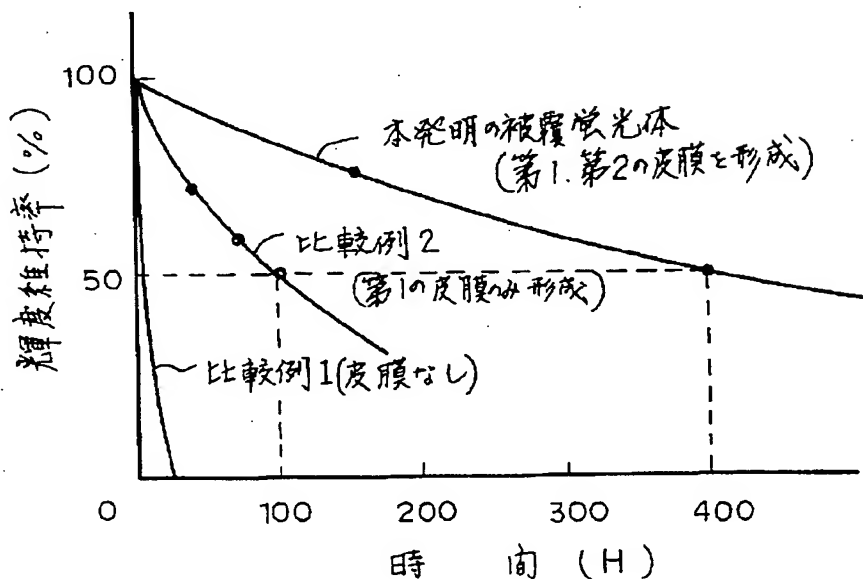
【図2】



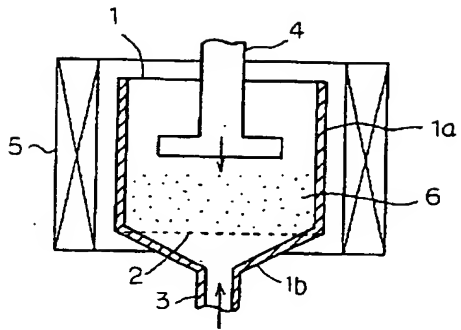
【図3】



【図4】



【図 5】



【図 6】

